

1/67/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0007049725 - Drawing available

WPI ACC NO: 1995-070145/ 199510

Colour pigment for glaze of ceramics - consists of fine particles of colour pigment, loaded with inorganic electrolyte e.g. alkali metal salt and water soluble polymer, etc.

Patent Assignee: KAWAMURA KAGAKU KK (KAWA-N)

Inventor: KAWAMURA T; YAMADA A

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent

Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
--------	------	------	--------	------	------	--------

JP 6345566	A	19941220	JP 1993130792	A	19930601	199510 B
------------	---	----------	---------------	---	----------	----------

JP 1995100638	B2	19951101	JP 1993130792	A	19930601	199548 E
---------------	----	----------	---------------	---	----------	----------

Priority Applications (no., kind, date): JP 1993130792 A 19930601

#### Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing	Notes
--------	------	-----	----	-----	--------	-------

JP 6345566	A	JA	4	0		
------------	---	----	---	---	--	--

JP 1995100638	B2	JA	4	0	Based on OPI patent	JP 06345566
---------------	----	----	---	---	---------------------	-------------

#### Alerting Abstract JP A

A colour pigment which is added to the glaze of ceramics consists of fine particles (a) of colour pigment which is prepd. by mixing and firing transition metal cps. of Fe, Co, Zr or the like. The fine particles are loaded with inorganic electrolyte (b) e.g. alkali metal salt and water-soluble polymer or anionic surfactant and (c) polyethylene oxide.

The prodn. of the colour pigment is also claimed, where the mixt. of (a) and water is pulverised; (b) is added to the resultant slurry; and (c) is further added; the mixt. is evaporated to remove water; then it is pulverised.

USE/ADVANTAGE - Used as a colour additive for the glaze of ceramics. The colour pigment can be dispersed uniformly in the glaze in a short time.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345566

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/86		B		
C 0 9 C 1/22	P A N			
3/08	P B U			
3/10	P B W			

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-130792	(71)出願人	593104187 川村化学株式会社 三重県四日市市富士町8番59号
(22)出願日	平成5年(1993)6月1日	(72)発明者	川村 哲也 三重県四日市市堀木一丁目2番25-1408号
		(72)発明者	山田 厚 三重県四日市市川原町23番13号
		(74)代理人	弁理士 石田 喜樹

(54)【発明の名称】 陶磁器用着色顔料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】粉末のまま基礎釉に添加しても分散性の良好な陶磁器用着色顔料を提供する。

【構成】遷移元素の化合物等からなる着色顔料微粒子と水とを混合して成る顔料スラリーを、湿式粉碎法で細粉化した後、無機電解質を混合溶解し、次にアニオン性界面活性剤及び又は水溶性高分子を添加してから水分を蒸発させ粉碎する方法、或は前記顔料スラリーを、湿式粉碎法で細粉化した後、無機電解質を混合溶解し、水分を蒸発させた顔料粉末に、水溶性高分子及び又はアニオン性界面活性剤を加え混合粉碎し、熟成させる方法によって、前記着色顔料微粒子に、無機電解質と、水溶性高分子又はアニオン性界面活性剤の内の少なくとも一種を保持せしめて成る陶磁器用着色顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe, Co, Zr等の遷移元素の化合物又はこれに他元素の化合物を混合し焼成して得られる複合酸化物の着色顔料微粒子に、無機電解質と、水溶性高分子又はアニオン性界面活性剤の内の少なくとも一種を保持せしめたことを特徴とする陶磁器用着色顔料

【請求項2】 前記着色顔料微粒子と水とを混合して成る顔料スラリーを、湿式粉砕法で細粉化した後、前記顔料スラリーに無機電解質を混合溶解し、次にアニオン性界面活性剤及び又は水溶性高分子を添加した後、水分を蒸発させ粉砕し、前記着色顔料微粒子に無機電解質と、水溶性高分子又はアニオン性界面活性剤の内の少なくとも一種を保持せしめたことを特徴とする陶磁器用着色顔料の製造方法。

【請求項3】 前記顔料スラリーを、湿式粉砕法で細粉化した後、無機電解質を混合溶解し水分を蒸発させた顔料粉末に、水溶性高分子及び又はアニオン性界面活性剤を加え混合粉砕し、熟成させて、前記着色顔料微粒子に無機電解質と、水溶性高分子又はアニオン性界面活性剤の内の少なくとも一種を保持せしめたことを特徴とする陶磁器用着色顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、衛生陶器、内外装タイル、食器等の陶磁器を着色するため釉薬に添加する着色顔料、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】陶磁器を着色するための釉薬（以下色釉という）は、基礎釉と着色顔料を混合することによって調製される。従来、この調製方法としては、着色顔料の原料に水を加えボールミルで湿式粉砕することによって顔料スラリーとした後、基礎釉スラリーと共にタンク内で攪拌混合する方法、又は着色顔料の原料を基礎釉スラリーと混合した後ボールミルで粉砕する方法が用いられ、これらの方法によって得られた色釉が陶磁器着色用の釉薬として使われていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の色釉の調製は、着色顔料をボールミルにて湿式粉砕するため、調製に時間がかかり、又色釉の種類ごとにボールミルを用意する必要もあって煩わしかった。而も、陶磁器を着色する色を替える際には、色釉を入れたボールミルを洗浄する必要がある手間がかかるし、洗浄廃水の処理等も問題であった。又この問題点を回避するため、着色顔料をボールミルで粉砕することなく、粉末のまま基礎釉スラリーと混合するという考え方もあったが、着色顔料は、微粒子故に凝集性が大きく、水に接触すると、粒子同士が水分を排除して塊となるため、分散性が悪いという致命的な欠点があり、実用化に至っていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するものであり、粉末のまま基礎釉に添加しても分散性の良好な陶磁器用着色顔料、及びその製造方法を提供するものである。即ち、本発明の陶磁器用着色顔料は、Fe, Co, Zr等の遷移元素の化合物又はこれに他元素の化合物を混合し焼成して得られた複合酸化物の着色顔料微粒子に、無機電解質と、水溶性高分子又はアニオン性界面活性剤の内の少なくとも一種を保持せしめたことを特徴としており、次の二つの方法によって製造される。一つは、前記着色顔料微粒子と水とを混合して成る顔料スラリーを、湿式粉砕法で細粉化した後、前記顔料スラリーに無機電解質を混合溶解し、次にアニオン性界面活性剤及び又は水溶性高分子を添加した後、水分を蒸発させ粉砕する方法であり、もう一つは、前記顔料スラリーを、湿式粉砕法で細粉化した後、無機電解質を混合溶解し水分を蒸発させた着色顔料粉末に、アニオン性界面活性剤及び又は水溶性高分子を加え混合粉砕し、熟成させる方法である。

【0005】本発明に用いる無機電解質は、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウムの塩類若しくは塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム等のアルカリ金属の塩類、又はその混合物が好ましく、その中から、着色顔料の表面電荷の強弱によって、適宜選択する。又顔料スラリーに混合溶解する無機電解質の量は、着色顔料微粒子の固形分に対し5重量部までが好ましい。無機電解質と共に着色顔料微粒子に含有されるアニオン性界面活性剤は、硫酸エステル塩、スルホン酸塩であることが必要であり、アニオン化度の高いものが好ましい。又水溶性高分子としては、MC、HEC、HPC等のセルロース系、PVA、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサ이드が好ましく、分散効果が高いことから、ポリエチレンオキサイドが特に好ましい。更にその中でも、分子量が10万～200万程度のものが分散性に優れており、本発明に好適である。着色顔料微粒子中のアニオン性界面活性剤、水溶性高分子の含有量は、両方合わせて、着色顔料固形分の0.1～50%であることが好ましく、0.1～10%であることが特に好ましい。

【0006】

【作用】本発明の製造方法によって、無機電解質、アニオン性界面活性剤、水溶性高分子は着色顔料微粒子の表面、或は内部に強固に保持される。着色顔料微粒子に保持されたアニオン性界面活性剤、或は水溶性高分子は、着色微粒子を基礎釉スラリーに添加したときに、周囲の水を吸収して膨潤すると共に、次第に水中に溶解し、着色顔料粒子の水中への分散を促進する。又アニオン性界面活性剤は、一分子吸着では中和し、又二分子吸着では（一）に帯電して着色顔料微粒子同士を反発分散させる。水溶性高分子が着色顔料微粒子に含まれた場合は、水溶性高分子のOH、CO、NH<sub>2</sub>等の多くの水素と結

合する基が、微粒子表面によく吸着し、その吸着分子間の反発により分散効果が加速される。更に保持された無機電解質は、基礎釉スラリーに添加した際に最初に溶解し、遊離したイオンと、分散基を有する着色微粒子との間に、イオン拮抗作用を働かしめ、添加直後の分散性を増加させる。上記の夫々の作用の相乗効果により、本発明の陶磁器用着色顔料は、投入するだけで、基礎釉スラリー中に容易に分散するのである。

#### 【0007】

【実施例】以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

##### 実施例1

酸化コバルト50部、二酸化珪素50部を混合した後1300℃で4時間焼成して得られた着色顔料の塊を、ボールミルで30時間湿式粉碎した後、可溶成分を除去し、着色顔料微粒子と水とが混合した顔料スラリーを製造した。この顔料スラリーを攪拌機付タンクに移して、塩化カルシウム、及びポリアクリル酸ナトリウムを着色顔料の固形分に対して2部ずつ加えて攪拌した。攪拌後の顔料スラリーをステンレス容器に移し120℃で乾燥した後、ポリエチレンオキシド2部を加え、乾式粉碎し実施例1の着色顔料を得た。一方基礎釉は、フリット75部、長石12部、珪石10部、石灰石5部、亜鉛華5部、ジルコン12部、粘土6部を水80部と共に6時間粉碎し調製した。この結果、固体濃度約650g/L、比重1.4、pH約9.0の弱アルカリ性で、固成分として0.5~15ミクロンの粒子を80%以上含んだ基礎釉スラリーを得た。得られた基礎釉スラリーを、攪拌機付色釉調製タンクに移し、回転数150r.p.m.で攪拌開始直後、基礎釉の固形分に対して3部の着色顔料を添加した後、60分間継続して攪拌し、色釉スラリーを製造した。そして、この色釉スラリーをタイル板にスプレーで施釉し、これを1100℃で焼き付け、着色タイル(1)を得た。

#### 【0008】実施例2

酸化ジルコニウム60部、二酸化珪素35部、酸化ブラセオジウム5部、塩化ナトリウム20部、フッ化ナトリウム5部を混合した後、1100℃で4時間焼成して得られた着色顔料の塊を、ボールミルで10時間湿式粉碎した後、可溶成分を除去し、顔料スラリーを製造した。この顔料スラリーに、硫酸アンモニウム3部を添加し、その混合物を攪拌し、120℃で乾燥した。乾燥した着色顔料粉末に対しHPC(ヒドロキシプロピルセルロース)5部を加え、高速粉碎機にて粉碎処理をした後、水蒸気中で熟成し、着色顔料(2)を得た。一方基礎釉は、フリット50部、長石12部、珪石10部、石灰石5部、亜鉛華5部、ジルコン12部、粘土6部を水と共に粉碎し調製した。得られた基礎釉スラリーに、基礎釉の固形分に対して3部の着色顔料(2)を添加した後、これを60分間継続して攪拌し、色釉スラリーを製造した。

そして、この色釉スラリーを、タイル板にスプレーで施釉し、これを1100℃で焼き付け、着色タイル(2)を得た。

#### 【0009】実施例3

酸化ジルコニウム60部、二酸化珪素30部、酸化第二鉄10部、硝酸カリウム5部、フッ化ナトリウム、硫酸ナトリウム10部を混合した後、950℃で4時間焼成して得られた着色塊を、ボールミルで10時間湿式粉碎した後、可溶成分を除去して、着色顔料スラリーを得た。得られた着色顔料スラリーに、顔料の固形分に対して2部の塩化カルシウムと、1部のポリエチレンオキシドを添加し、乾燥した。乾燥した着色顔料粉末に、HEC(ヒドロキシエチルセルロース)1部を加えて粉碎処理をした後、水蒸気で熟成し着色顔料(3)を得た。一方基礎釉は、フリット50部、長石12部、珪石10部、石灰石5部、亜鉛華5部、ジルコン12部、粘土6部を水と共に粉碎し調製した。得られた基礎釉スラリーに、基礎釉の固形分に対して3部の着色顔料(3)を添加した後、これを60分間継続して攪拌し、色釉スラリーを製造した。そして、この色釉スラリーを、タイル板にスプレーで施釉し、これを1080℃で焼き付け、着色タイル(3)を得た。

#### 【0010】比較例1

酸化コバルト50部、二酸化珪素50部を混合した後、1300℃で4時間焼成して得た着色顔料の塊と、実施例1と同一の基礎釉と一緒に、ボールミルに入れ、水を媒体とし湿式粉碎して色釉スラリーを得た。得られた色釉スラリーを、タイル板にスプレーで施釉し、これを1100℃で焼き付け、着色タイル(a)を得た。これを、着色タイル(1)と比較したところ、顔料粒子の分散状態に差異は認められなかった。又着色タイル(1)、着色タイル(a)の着色部分の分光反射率を測定し、CIE1976色差計算式により色差を計算した結果、その値は0.09であり、両タイルの色に殆ど差がないことが確認された。参考として図1に、着色タイル(a)の分光反射率を標準値としたときの色彩管理図を示す。

#### 【0011】比較例2

酸化ジルコニウム60部、二酸化珪素35部、酸化ブラセオジウム5部、塩化ナトリウム20部、フッ化ナトリウム5部を混合した後、1100℃で4時間焼成して得た着色顔料の塊と、実施例1と同一の基礎釉と一緒に、ボールミルに入れ、水を媒体とし湿式粉碎して色釉スラリーを得た。得られた色釉スラリーを、タイル板にスプレーで施釉し、これを1100℃で焼き付け、着色タイル(b)を得た。これを着色タイル(2)と比較したところ、顔料粒子の分散状態に差異は認められなかった。又着色タイル(2)、着色タイル(b)の着色部分の分光反射率を測定し、CIE1976色差計算式により色差を計算した結果、その値は0.28であり、両タイルの色に殆ど差がないことが確認された。参考として図2に、着

色タイル (b) の分光反射率を標準値としたときの色彩管理図を示す。

#### 【0012】比較例3

酸化ジルコニウム60部、二酸化珪素30部、酸化第二鉄10部、硝酸カリウム5部、フッ化ナトリウム、硫酸ナトリウム10部を混合した後、950℃で4時間焼成して得た着色顔料の塊と、実施例1と同一の基礎釉を一緒に、ボールミルに入れ、水を媒体とし湿式粉碎して色釉スラリーを得た。得られた色釉スラリーを、タイル板にスプレーで施釉し、これを1080℃で焼き付け、着色タイル (c) を得た。これを着色タイル (3) と比較したところ、顔料粒子の分散状態に差異は認められなかった。又着色タイル (3)、着色タイル (c) の着色部分の分光反射率を測定し、CIE1976色差計算式により色差を計算した結果、その値は0.39であり、両タイルの色に殆ど差がないことが確認された。参考として図3に、着色タイル (c) の分光反射率を標準値としたときの色彩管理図を示す。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明の陶磁器用着色顔料を用いれば、基礎釉スラリー中に粉体のまま添加しても、短時間で均一に分散できることが確認された。この効果により、着色顔料や、これと基礎釉の混合物をボールミルで湿式粉碎する手間が省け、効率的であるばかりでなく、ボール

ミル使用時の色釉の収率の低下、ボールミルの洗浄に要するコスト、廃水処理等の問題がすべて解決される。又本発明の着色顔料及びその製造方法は、衛生陶器、内外層タイル、食器等あらゆるものに利用できるもので、その効果は高く評価されるべきである。

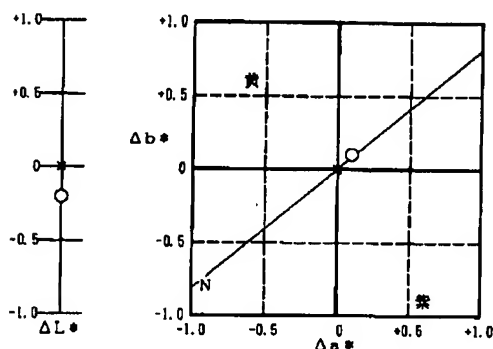
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】着色タイル (a) の分光反射率を標準値として、着色タイル (1) の分光反射率をプロットした色彩管理図。(尚図中において、×は着色タイル (a) の分光反射率、○は着色タイル (1) の分光反射率、 $\Delta L^*$  は明度差、 $\Delta a^*$  及び  $\Delta b^*$  は彩度差、Nは等色相線を示す。)

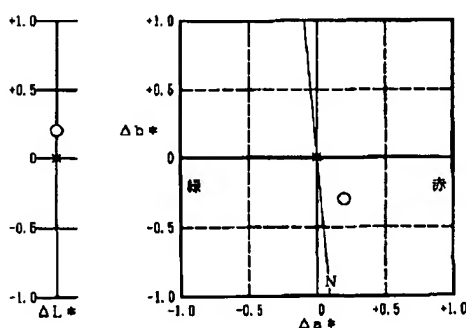
【図2】着色タイル (b) の分光反射率を標準値として、着色タイル (2) の分光反射率をプロットした色彩管理図。(尚図中において、×は着色タイル (b) の分光反射率、○は着色タイル (2) の分光反射率、 $\Delta L^*$  は明度差、 $\Delta a^*$  及び  $\Delta b^*$  は彩度差、Nは等色相線を示す。)

【図3】着色タイル (c) の分光反射率を標準値として、着色タイル (3) の分光反射率をプロットした色彩管理図。(尚図中において、×は着色タイル (c) の分光反射率、○は着色タイル (3) の分光反射率、 $\Delta L^*$  は明度差、 $\Delta a^*$  及び  $\Delta b^*$  は彩度差、Nは等色相線を示す。)

【図1】



【図2】



【図3】

